

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-020953

(43)Date of publication of application : 21.01.1997

(51)Int.Cl.

C22C 33/02

B22F 3/00

C22C 38/00

(21)Application number : 07-188418

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD

(22)Date of filing : 30.06.1995

(72)Inventor : KANEKO YUJI
ISHIGAKI NAOYUKI
TOKUHARA HIROKI

(54) PRODUCTION OF R-FE-B-C PERMANENT MAGNET MATERIAL EXCELLENT IN CORROSION RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To impart excellent corrosion resistance and crystal orientation properties to a material by filling a pulverized magnet raw material having a specified compsn. into a mold, increasing its orientation properties by an instantaneous puls magnetic field and thereafter executing compacting, sintering and aging treatment.

CONSTITUTION: The compsn. of a magnet raw material is composed of, by weight, 12 to 18% R, 2 to 6% B, 4 to 8% C, and the balance Fe, where R denotes at least one kind among rare earth elements including Y, furthermore, B+C is regulated to 6 to 10%, and moreover, a part of Fe can be substituted with one or two kinds of Co and Ni. The fine powder having 1.0 to 10 μ m average grain size of the above raw material is filled into a mold to regulate its density to 1.4 to 3.5, and instantaneously, a pulse magnetic field of ≥ 10 KOe is repeatedly and inversely applied thereto to orientate the same. After that, it is subjected to cold hydraulic pressing, sintering and aging treatment. As for the powdery raw material, the strip casting pieces of the magnet material are subjected to mechanical pulverizing or formed into coarse powder by an H₂ occluding-discharging method, which is thereafter formed into fine powder by a mechanical or jet mill pulverizing method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-20953

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 33/02			C 2 2 C 33/02	H
B 2 2 F 3/00			B 2 2 F 3/00	
C 2 2 C 38/00	3 0 3		C 2 2 C 38/00	3 0 3 D

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平7-188418	(71) 出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号
(22) 出願日	平成7年(1995) 6月30日	(72) 発明者	金子 裕治 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(72) 発明者	石垣 尚幸 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(72) 発明者	徳原 宏樹 大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
		(74) 代理人	弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 耐食性のすぐれたR-F e-B-C系永久磁石材料の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ストリップキャスティング法で得られた微粉砕粉であっても、プレス充填性にすぐれ、各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて、耐食性にすぐれた高性能R-F e-B-C系永久磁石材料を得る製造方法の提供。

【構成】 ストリップキャスティング法による鋳片を機械粉碎法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉碎後、機械粉碎あるいはジェットミル粉碎法にて微粉砕して得られる、平均粒度1.0 μm～10 μmとなした微粉砕粉をモールド内に充填密度1.4～3.5 g/cm³に充填後、磁界強度10 kOe以上のパルス磁界を瞬間的に磁界方向を反転させて繰り返し付加後、冷間静水圧プレスで静磁場中で行うことにより、各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて、耐食性ならびに減磁曲線の角型性にすぐれ、極めて高性能なR-F e-B-C系磁石材料を製造性よく得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 R（但しRはYを含む希土類元素のうち、少なくとも1種）12at%～18at%、B+C=6～10at%（但しB：2～6at%、C：4～8at%）、残部Fe（但しFeの1部をCo、Niの1種または2種にて置換できる）を主成分とし、平均粒度1.0μm～10μmの微粉末をモールド内に充填密度1.4～3.5g/cm³に充填し、瞬間的に10kOe以上のパルス磁界を繰り返し反転させて付加して配向させた後、冷間静水圧プレスし、その後焼結、時効処理することを特徴とする耐食性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、磁石用原料微粉末が、ストリップキャスティング法により得られた鋳片を機械粉碎法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉碎後、機械粉碎あるいはジェットミル粉碎法にて微粉砕して得られる耐食性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法。

【請求項3】 請求項1において、冷間静水圧プレスを静磁界中で行う耐食性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、耐食性および結晶配向性にすぐれた高性能のR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法に係り、ストリップキャスティング法により得られた所要組成の鋳片あるいは粗粒を粗粉碎、微粉砕後、微粉末をモールド内に特定の充填密度に充填し、瞬間的にパルス磁界を繰り返し磁界方向を反転させて付加して配向後、冷間静水圧プレス、焼結、時効処理する製造方法であり、特に微粉砕の成形を静磁界中で冷間静水圧プレスにて行うことにより、すぐれた配向性、磁気特性を有する高性能な耐食性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料を得る製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、高性能永久磁石として代表的なR-Fe-B系永久磁石（特開昭59-46008号）は、三元系正方晶化合物の主相とRリッチ相を有する組織にて高い磁石特性が得られ、一般家庭の各種電器製品から大型コンピュータの周辺機器まで幅広い分野で使用され、用途に応じた種々の磁石特性を発揮するよう種々の組成のR-Fe-B系永久磁石が提案されている。

【0003】 前記R-Fe-B系永久磁石は極めてすぐれた磁気特性を有するが、耐食性、温度特性の点で問題があり、従来よりR-Fe-B系永久磁石の耐食性の改善のため、磁石表面に耐食性金属膜や樹脂膜を被覆する方法が提案され（特開昭60-54406号公報、特開昭60-63901号公報）、また磁石の磁気特性の温度特性の改善のため、磁石組成のFeの1部をCoにて置換することが提案（特開昭59-64733号公報）

されているが、未だ十分でなく、且つ、磁石のコスト上昇を招来する問題があった。

【0004】 最近、R-Fe-B系磁石のBの一部をCで置換して耐食性のすぐれた境界相を生成させて、耐食性の改善向上、温度特性の向上を図ったR-Fe-B-C系磁石が提案（特開平3-82744号公報）されている。前記R-Fe-B-C系磁石は、B量は2at%以下であることと多量のCを含有することとを特徴としている。すなわち、Bの一部をCにて置換すると、主相のR₂Fe₁₄B正方晶はBの一部がCにて置換されたR₂Fe₁₄(B_{1-x}C_x)正方晶になるが、結晶構造は同じであり、また粒界相はRリッチ相から耐食性の良好なるRリッチ相（R-Fe-C相）に変化し、Feの一部をCoで置換したR-Fe-Co-B-C系磁石では、主相はR₂Fe₁₄B正方晶と同一結晶構造のR₂(Fe_{1-x}Co_x)₁₄(B_{1-y}C_y)正方晶になり、また粒界相はRリッチ相から耐食性の良好なるRリッチ相（R-Fe-Co-C相）に変化するが、磁石中に多量のCを含有するとCはR（希土類元素）と反応して、R-C（希土類炭化物）が形成しやすく、原料合金中や焼結磁石中にR-Cが生成される。

【0005】 要するに、前記R-Fe-B-C系磁石は、RがCと反応してR-Cとなり、Rが消費されるため所要の磁気特性を得るためにはR-Fe-B系よりも多量のRを必要とする。そのため、磁気特性に寄与しないR-Cが多いため主相の存在量が低下して、R-Fe-B系よりもB_rが低下し、また高価なRを多量に必要とするため、コストアップを招来すると共に、含有酸素量の増加にともなう磁気特性の劣化、バラツキを招来する問題があった。また、前記R-Fe-B-C系磁石は、合金溶湯を鋳型に鋳込んで鋳塊を作製後、該鋳塊を粉砕、粉末化、成型、焼結、時効処理する粉末冶金法により磁石化したり、あるいは前記鋳塊または鋳塊の粉砕後の粗粉を溶体化処理後、粉砕して、前記の粉末冶金法により磁石化して、耐食性及び温度特性の改善向上を図ったが、R-Fe-B-C系磁石の磁気特性は(BH)_{max}がたかだか38MGOe程度であった。さらに、前記R-Fe-B-C系磁石は、減磁曲線の角型性が極めて悪く、同一寸法形状のR-Fe-B系磁石に比べて、温度や逆磁界に対して減磁しやすい問題があった。

【0006】 また、鋳塊粉砕法によるR-Fe-B系合金粉末の欠点たる結晶粒の粗大化、α-Feの残留、偏析を防止するために、R-Fe-B系合金溶湯をダブルロール法により、0.03mm～10mm板厚の鋳片となし、前記鋳片を通常の粉末冶金法に従って、鋳片をスタンプミル・ジョークラッシャーなどで粗粉碎後、さらにディスクミル、ボールミル、アトライター、ジェットミルなどの粉砕法により平均粒径が3～5μmの粉末に微粉砕後、磁場中プレス、焼結、時効処理して、高性能化を図る製造方法が提案（特開昭63-317643号公

報) されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、R-Fe-B系永久磁石材料に対するコストダウンの要求が強く、効率よく高性能永久磁石を製造することが極めて重要になっている。このため、極限に近い特性を引き出すための製造条件の改良が必要となっている。また、今日の電気、電子機器の小型・軽量化ならびに(BH)max 40MGOe以上の高機能化の要求は強く、減磁曲線の角型性に優れ、かつ表面処理等が不要な耐食性の改善向上も要求され、R-Fe-B系永久磁石のより一層の高機能化とコストダウンが要求されている。

【0008】そこで、出願人は先に、効率よい微粉碎を可能にし、かつ耐酸化性に優れ、しかも磁石の結晶粒の微細化により高いiHcを発現し、さらに各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて、高性能R-Fe-B系永久磁石材料の製造方法の提供を目的に、ストリップキャスティング法により得られた特定板厚のR-Fe-B系合金鑄片をH₂吸蔵崩壊法により得られた粗粉碎粉を不活性ガス気流中でジェットミル粉碎して得られた微粉末を成型型内に特定の充填密度に充填後、瞬間的に特定方向のパルス磁界を付加して、配向後、成型、焼結、時効処理に高性能のR-Fe-B系永久磁石を得る製造方法を提案(特願平5-192886号)した。

【0009】さらに、R-Fe-B系永久磁石の高性能化を目的に、モールド内への充填性の向上、配向性の向上等を考慮すると、例えば、前記方法で得られた微粉末にプレス成型前に潤滑剤を添加配合しても、微粉末表面に均一に潤滑剤を被覆することは極めて困難であり、また、プレス成型時の単位当たりの重量バラツキや割れなどの不良を発生する恐れがあった。

【0010】この発明は、耐食性にすぐれ、磁気特性の改善向上を図ったR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法における問題点を解消し、前述のストリップキャスティング法で得られた微粉碎粉を用いて、プレス充填性にすぐれ、さらに各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて、(BH)maxが42MGOe以上の耐食性ならびに減磁曲線の角型性にすぐれた高性能R-Fe-B-C系永久磁石材料が得られる製造方法の提供を目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】発明者らは、ストリップキャスティング法で得られたR-Fe-B-C系合金粉であっても、プレス充填性にすぐれ、さらに各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて高性能化を図ると共に耐食性のすぐれた焼結磁石の製造方法を目的に、磁石組成粉碎方法、充填方法、成形方法、磁場中配向方法について、それぞれ種々検討した結果、得られた鑄片を機械粉碎法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉碎後、機械粉碎法あるいはジェットミル粉碎法にて微粉碎して得られ

る、平均粒度1.0μm~10μmとなした微粉碎粉をモールド内に充填密度1.4~3.5g/cm³に充填後、磁界強度10kOe以上のパルス磁界を瞬間的に磁界方向を反転させて繰り返し付加後、冷間静水圧プレスを静磁場中で行うことにより、耐食性及び配向性にすぐれ、特に磁気特性の(BH)maxが42MGOe以上を示す高性能の磁石材料が得られることを知見した。さらに、合金組成と減磁曲線の角型性を種々検討した結果B量とC量を最適化することにより、前記角型性を大幅に改善できることを見出し、この発明を完成した。

【0012】この発明は、R(但しRはYを含む希土類元素のうち、少なくとも1種)12at%~18at%、B+C=6~10at%(但しB:2~6at%、C:4~8at%)、残部Fe(但しFeの1部をCo、Niの1種または2種にて置換できる)を主成分とし、平均粒度1.0μm~10μmの微粉末をモールド内に充填密度1.4~3.5g/cm³に充填し、瞬間的に10kOe以上のパルス磁界を反転させて付加して配向させた後、冷間静水圧プレスし、その後焼結、時効処理することを特徴とする耐食性ならびに磁石特性、特に減磁曲線の角型性のすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法である。

【0013】また、この発明は、上記構成において、磁石用原料微粉末が、ストリップキャスティング法により得られた鑄片を機械粉碎法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉碎後、機械粉碎法あるいはジェットミル粉碎法にて微粉碎して得られるR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法を併せて提案する。さらに、この発明は、上記構成において、冷間静水圧プレスを静磁界中で行う耐食性にすぐれたR-Fe-B-C系永久磁石材料の製造方法を併せて提案する。

【0014】この発明において、ストリップキャスティング法による鑄片は、特定組成の合金溶湯を単ロール法、あるいは双ロール法によるストリップキャスティング法にて製造される。得られた鑄片は板厚が0.03mm~10mmの薄板材であり、所望の鑄片板厚により、単ロール法と双ロール法を使い分けるが、板厚が厚い場合は双ロール法を、また板厚が薄い場合は単ロール法を採用したほうが好ましい。

【0015】鑄片の板厚を0.03mm~10mmに限定した理由は、0.03mm未満では急冷効果が大きくなり、結晶粒径が3μmより小となり、粉末化した際に酸化しやすくなるため、磁気特性の劣化を招来するので好ましくなく、また10mmを超えると、冷却速度が遅くなり、α-Feが晶出しやすく、結晶粒径が大きくなり、Ndリッチ相の偏在も生じるため、磁気特性、特に保磁力ならびに減磁曲線の角型性が低下するので好ましくないことによる。

【0016】R-Fe-B系磁石のBの1部をCで置換したR-Fe-B-C系磁石の主相は、R₂Fe₁₄B正

5
方晶化合物のBの1部がCで置換された $R_2Fe_{14}(B_{1-x}C_x)$ 正方晶化合物となり、結晶構造は変化しない。この発明のストリップキャスティング法により得られた特定組成の $R-Fe-B-C$ 系合金の断面組織は、主相の $R_2Fe_{14}(B_{1-x}C_x)$ 正方晶結晶が従来の鋳型に鋳造して得られた鋳塊のものに比べて約 $1/10$ 以上も微細であり、例えば、その短軸方向の寸法は $0.1\mu m \sim 50\mu m$ 、長軸方向は $5\mu m \sim 200\mu m$ の微細結晶であり、かつその主相結晶粒を取り囲むようにRリッチ相が微細に分散されており、局部的に偏在している領域に

10
【0017】この発明において、粗粉砕の H_2 吸蔵処理は、例えば、所定大きさに破断した $0.03mm \sim 10mm$ 厚みの鋳片を原料ケース内に挿入し、上記原料ケースを蓋を締めて密閉できる容器内に装入して密閉したのち、容器内に十分に真空引きした後、 $200Torr \sim 50kg/cm^2$ の圧力の H_2 ガスを供給して、該鋳片に H_2 を吸蔵させる。この H_2 吸蔵反応は、発熱反応であるため、容器の外周には冷却水を供給する冷却配管が周設して容器内の昇温を防止しながら、所定圧力の H_2 ガスを一定時間供給することにより、 H_2 ガスが吸収されて該鋳片は自然崩壊して粉化する。さらに、粉化した合金を冷却したのち、真空中で脱 H_2 ガス処理する。

20
【0018】この発明において、上記処理容器内を予め不活性ガスで空気を置換し、その後 H_2 ガスで不活性ガスを置換してもよい。また H_2 ガス圧力は、 $200Torr$ 未満では粉化性が悪くなり、 $50kg/cm^2$ を超えると H_2 吸収による粉化の点では好ましいが、装置や作業の安全性からは好ましくないため、 H_2 ガス圧力は $200Torr \sim 50kg/cm^2$ とする。量産性からは、 $2kg/cm^2 \sim 10kg/cm^2$ が好ましい。この発明において、 H_2 吸蔵による粉化の処理時間は、前記密閉容器の大きさ、破断塊の大きさ、 H_2 ガス圧力により変動するが、5分以上は必要である。

【0019】 H_2 吸蔵により粉化した合金粉末を冷却後、真空中で1次の脱 H_2 ガス処理する。さらに、真空中またはアルゴンガス中において、粉化合金を $100^\circ C \sim 750^\circ C$ に加熱し、 0.5 時間以上の2次脱 H_2 ガス処理すると、長期保存に伴う粉末あるいはプレス成形体の酸化を防止して、得られる永久磁石の磁気特性の低下を防止できる。この発明による $100^\circ C$ 以上に加熱する脱水素処理は、すぐれた脱水素効果を有しているために上記の真空中での1次脱水素処理を省略し、崩壊粉を直接 $100^\circ C$ 以上の真空中またはアルゴンガス雰囲気中で脱水素処理してもよい。

【0020】すなわち、前述した H_2 吸蔵反応用容器内で H_2 吸蔵・崩壊反応させた後、得られた崩壊粉を続いて同容器の雰囲気中で $100^\circ C$ 以上に加熱する脱水素処理を行うことができる。あるいは、真空中での脱水素処理後、処理容器から取り出して崩壊粉を微粉砕したの

ち、再度処理容器で $100^\circ C$ 以上に加熱するこの発明の脱水素処理を施してもよい。上記の脱水素処理における加熱温度は、 $100^\circ C$ 未満では崩壊合金粉内に残存する H_2 を除去するのに長時間を要して量産的でない。また、 $750^\circ C$ を超える温度では液相が出現し、粉末が固化してしまうため、微粉砕が困難になったり、プレス時の成形性を悪化させるので、焼結磁石の製造の場合には好ましくない。また、焼結磁石の焼結性を考慮すると、好ましい脱水素処理温度は $200^\circ C \sim 600^\circ C$ である。また、処理時間は処理量によって変動するが 0.5 時間以上は必要である。

【0021】前記処理の合金粉末は粒内に微細亀裂が内在するので、ボールミルなどの機械粉砕、ジェットミルなどで短時間で微粉砕され、 $1\mu m \sim 80\mu m$ の所要粒度の合金粉末を得ることができるが、所要組成の粗粉砕粉に特定の液状または固状潤滑剤を混合してジェットミル粉砕することにより、微粉砕後、微粉末表面に均一に潤滑剤が被覆され、粉砕能率を向上させるとともにプレス充填性の改善とともに従来のプレス成型時の重量バラツキや割れ不良が防止され、しかも配向性にすぐれた磁石を得ることができる。

【0022】この発明において、微粉砕前に添加配合の液状潤滑剤は少なくとも1種の飽和あるいは不飽和脂肪酸類エステル、並びに酸性酸としてほう酸エステルなどを用いて、石油系溶剤やアルコール系溶剤に分散させて用いる。液状潤滑剤中の脂肪酸エステル量は $5wt\% \sim 50wt\%$ が好ましい。

【0023】飽和脂肪酸エステルとしては、一般式
 $RCOOR'$ $R=C_nH_{2n+2}$ (アルカン)

30
で表されるエステルで、不飽和脂肪酸エステルとしては、一般式

$R=C_nH_{2n}$ (アルケン)

$RCOOR'$ または

$R=C_nH_{2n-2}$ (アルキン)

で示される。

40
【0024】また、固状潤滑剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸銅、ステアリン酸アルミニウム、エチレンビニルアミドなどの少なくとも1種であり、固状潤滑剤の平均粒度は $1\mu m$ 未満では工業的に生産することが困難で、また $50\mu m$ を越えると粗粉砕粉と均一に混合することが難しいので、平均粒度としては $1\mu m \sim 50\mu m$ が好ましい。

50
【0025】この発明において、液状潤滑剤または固状潤滑剤の添加量は $0.02wt\%$ 未満では粉末粒子への均一な被覆が十分でなく、プレス充填性や磁気配向性の改善向上が認められず、また、 $5wt\%$ を越えると潤滑剤中の不揮発残分が焼結体中に残存して、焼結密度の低下を生じ、磁気特性の劣化を招来するので好ましくなく、潤滑剤の添加量は $0.02wt\% \sim 5wt\%$ とする。

7

【0026】この発明において、粗粉碎粉の平均粒度は $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ に限定した理由は、平均粒度は $10\mu\text{m}$ 未満では原料粉末を大気中で安全に取り扱うことが困難であり、原料粉末の酸化により磁気特性が劣化するので好ましくなく、また、 $500\mu\text{m}$ を超えるとジェットミル粉碎機への原料粉末の供給が困難となり、粉碎能率を著しく低下するので好ましくないため、粗粉碎粉の平均粒度は $10\mu\text{m}\sim 500\mu\text{m}$ とする。

【0027】次に微粉碎には、不活性ガス（例えば、 N_2 、 Ar ）によるジェット・ミルにて微粉碎を行う。勿論、有機溶媒（例えば、ベンゼンやトルエン等）を用いたボールミルや、アトライター粉碎を用いることも可能である。また、この発明による微粉碎の平均粒度は、

1. $0\mu\text{m}$ 未満では粉末は極めて活性となり、プレス成型などの工程において発火する危険性があり、磁気特性の劣化を生じ好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を超えると焼結により得られる永久磁石の結晶粒が大きくなり、容易に磁化反転が起こり、保磁力の低下を招来し、好ましくないため、 $1.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の平均粒度とする。好ましい平均粒度は $2.5\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ である。

【0028】微粉碎した粉末は、好ましくは不活性ガス雰囲気中でモールドに充填する。モールドは非磁性の金属、酸化物、セラミックスなどから作製したもののほか、プラスチックやゴムなどの有機化合物でもよい。粉末の充填密度は、その粉末の静止状態の高密度（充填密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$ ）から、タッピング後の高密度（充填密度 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ ）の範囲が好ましい。従って充填密度 $1.4\sim 3.5\text{g}/\text{cm}^3$ に限定する。

【0029】一般に永久磁石においては、主相結晶粒の磁化容易軸方向を揃える、すなわち、配向度を高めることも高 B_r 化を達成するための必須条件である。そのため、粉末冶金的手法で製造される永久磁石材料、たとえば、ハードフェライト磁石、 Sm-Co 磁石ならびに R-Fe-B 磁石では、その粉末を磁界中でプレスする方式が採られている。しかしながら、磁界を発生させるために通常のプレス装置（油圧プレス、機械プレス）に配置されているコイルおよび電源では、たかだか $10\text{kOe}\sim 20\text{kOe}$ の磁界しか発生させることができず、より高い磁界を発生させるためには、コイルの巻数を多くする必要があり、また高い電源を必要とするための装置の大型化を必要とする。

【0030】本発明者らは、プレス時の磁界強度と焼結体の B_r との関係を解析したところ、磁界強度を高くすればするほど、高 B_r 化でき、瞬間的に強磁界を発生させることの可能なパルス磁界を等方向に付加することによって、より一層高 B_r 化でき、さらに、パルス磁界を磁界方向を交互に反転させて繰り返し付加することにより、等方向に付加したパルス磁界に比し、原料粉末の結晶配向度が一段と改善向上し、磁気特性は一段と向上することを知見した。パルス磁界を用いる方法において

8

は、磁界方向を交互に反転させて繰り返し付加するパルス磁界で瞬間的に配向させることが重要で、さらに、粉末を冷間静水圧プレスによって成形することが可能であり、また、冷間静水圧プレス時に静磁場中で行うことにより、結晶配向性は一段と改善向上する。

【0031】この発明において、反転繰り返し型パルス磁界は、空心コイル、コンデンサー電源により発生し、パルス磁場の強度は 10kOe 以上、好ましくは $20\sim 60\text{kOe}$ で、従来の等方向のパルス磁界の強度より低い磁界強度の付加でも同等の効果が得られる。パルス磁界の1波形の時間は $1\mu\text{sec}\sim 10\text{sec}$ が好ましく、さらに好ましくは $5\mu\text{sec}\sim 100\text{msec}$ であり、パルス磁界の反転繰り返し型波形は電圧を逆方向に付加することにより得られ、パルス磁界の反転繰り返し付加回数は $1\sim 10$ 回、好ましくは $1\sim 5$ 回である。また、この発明におけるパルス磁界の波形は同じ強度の波形の反転繰り返しでもよいが、パルス磁界の波形のピーク値は最初より漸次減少する値で付加してもよい。

【0032】また、この発明において、配向させた後、通常の磁界中プレス方法で成形するが、配向後の粉末を冷間静水圧プレスによって成形することが好ましい。この際、ゴムなどの可塑性のあるモールドを使用した場合には、そのまま冷間静水圧プレス成形を行うことが可能である。冷間静水圧プレス成形を行うことは、大型磁石材料の製造に最適な方法である。冷間静水圧プレス条件としては、プレス圧 $1\text{ton}/\text{cm}^2\sim 3\text{ton}/\text{cm}^2$ が好ましく、モールドの硬度はシェアー硬度 $H_s=20\sim 80$ が好ましい。冷間静水圧プレス時の静磁界の強度は $5\sim 20\text{kOe}$ が好ましい。また、冷間静水圧プレスを静磁界中で行うこともでき、例えば、配向に際して、同一の磁界強度で繰り返し反転させて印加した後、配向後の粉体に静磁界中で冷間静水圧プレスを施すことにより、さらに B_r の高い高性能 R-Fe-B-C 系永久磁石材料を得ることが可能である。

【0033】この発明において、成形、焼結、熱処理など条件、方法は公知のいずれの粉末冶金的手段を採用することができる。以下に好ましい条件の一例を示す。成形は、公知のいずれの成形方法も採用できるが、冷間静水圧プレスにて圧縮成形を行なうことが好ましい。焼結前には、真空中で加熱する一般的な方法や、水素流気中で $100\sim 200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ で $1\sim 2$ 時間程度保持する方法などにより、脱バインダー処理を行なうことが好ましい。脱バインダー処理を施すことにより、バインダー中の炭素が脱炭され、磁気特性の向上に繋がる。

【0034】なお、R元素を含む合金粉末は、水素を吸蔵しやすいために、水素流気中での脱バインダー処理後には脱水素処理工程を行なうことが好ましい。脱水素処理は、真空中で昇温速度は、 $50\sim 200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 $500\sim 900^\circ\text{C}$ で $1\sim 2$ 時間程度保持すること

により、吸蔵されていた水素はほぼ完全に除去される。また、脱水素処理後は、引き続いて昇温加熱して焼結を行うことが好ましく、500℃を超えてからの昇温速度は任意に選定すればよく、例えば100~300℃/時間など、焼結に際して取られる公知の昇温方法を採用できる。配向後の成形品の焼結並びに焼結後の熱処理条件は、選定した合金粉末組成に応じて適宜選定されるが、焼結並びに焼結後の熱処理条件としては、1000~1800℃、1~6時間保持する焼結工程、450~950℃、1~8時間保持する時効処理工程などが好ましい。

【0035】以下に、この発明における、R-Fe-B-C系永久磁石合金用鋳片の組成限定理由を説明する。この発明の永久磁石合金用鋳片に含有される希土類元素Rはイットリウム(Y)を包含し、軽希土類及び重希土類を包含する希土類元素である。また、通常Rのうち1種をもって足りるが、実用上は2種以上の混合物(ミッシュメタル、ジジム等)を入手上の便宜などの理由により用いることができ、Sm, Y, La, Ce, Gd等は他のR、特にNd, Pr等との混合物として用いることができる。なお、このRは純希土類元素でなくてもよく、工業上入手可能な範囲で製造上不可避免の不純物を含むものでも差し支えない。Rは、R-Fe-B-C系永久磁石の必須元素であって、12原子%未満では高磁気特性、特に高保磁力が得られず、18原子%を超えると残留磁束密度(B_r)が低下して、すぐれた特性の永久磁石が得られない。よって、Rは12原子%~18原子%の範囲とする。好ましくはRは13at%~17at%である。

【0036】B及びCは、R-Fe-B-C系永久磁石の必須元素であって、B+Cが6原子%未満では高い保磁力(iH_c)が得られず、10原子%を超えると残留磁束密度(B_r)が低下するため、すぐれた永久磁石が得られず、また、Bが2at%未満では残留磁束密度が低下するとともに減磁曲線の角型性が劣化し、Bが6at%を越えると耐食性が低下するので好ましくなく、また、Cが4at%未満では耐食性が低下するので好ましくなく、Cが8at%を越えるとR-Cの量が増加し残留磁束密度が低下するとともに減磁曲線の角型性が低下するため好ましくない。よって、B+Cは6原子%~10原子%(但し、B2~6at%、C4~8at%)の範囲とする。好ましいB+Cの範囲は6~8at%である。

【0037】Feは、R-Fe-B-C系永久磁石の必須元素であって、72原子%未満では残留磁束密度(B_r)が低下し、82原子%を超えると高い保磁力が得られないので、Feは72原子%~82原子%に限定する。また、Feの一部をCo、Niの1種または2種で置換する理由は、永久磁石の温度特性を向上させる効果及びさらに耐食性を向上させる効果が得られるためであ

るが、Co、Niの1種または2種はFeの50%を超えると高い保磁力が得られず、すぐれた永久磁石が得られない。よって、Co、Niの1種または2種の置換はFeの50%を上限とする。

【0038】この発明の合金において、高い残留磁束密度と高い保磁力ならびにすぐれた減磁曲線の角型性と高耐食性を共に有する高性能永久磁石を得るためには、R13原子%~17原子%、B+C=6~8at%(但しB2~4at%、C4~6at%)、Fe75原子%~81原子%が好ましい。また、この発明による合金は、C、R、B、Feの他、工業的生産上不可避免的不純物の存在を許容できるが、B+Cの一部を、3.5原子%以下のP、2.5原子%以下のS、3.5原子%以下のCuのうち少なくとも1種、合計量で4.0原子%以下で置換することにより、磁石合金の製造性改善、低価格化が可能である。

【0039】さらに、前記R、B、Fe、Cを含有するR-Fe-B-C合金に、9.5原子%以下のAl、4.5原子%以下のTi、9.5原子%以下のV、8.5原子%以下のCr、8.0原子%以下のMn、5原子%以下のBi、12.5原子%以下のNb、10.5原子%以下のTa、9.5原子%以下のMo、9.5原子%以下のW、2.5原子%以下のSb、7原子%以下のGe、7原子%以下のGa、3.5原子%以下のSn、5.5原子%以下のZr、5.5原子%以下のHfのうち少なくとも1種添加含有させることにより、R-Fe-B-C系永久磁石合金の高保磁力が可能になる。この発明のR-B-Fe-C系永久磁石において、結晶相は主相が正方晶であることが不可欠であり、特に、微細に均一な合金粉末を得て、すぐれた磁気特性を有する焼結永久磁石を作製するのに効果的である。

【0040】

【作用】この発明は、ストリップキャスティング法により得られた特定組成の鋳片を機械粉砕法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉砕した後、粗粉砕粉に固状あるいは液状潤滑剤を添加配合後、微粉砕時にジェットミル粉砕して、合金塊を構成している主相の結晶粒及びRリッチ相を細分化すると共に、粒度分布が均一な粉末を得ることができ、この際、Rリッチ相が微細に分散され、かつR₂Fe₁₄(B_{1-x}C_x)相も微細化され、特に脱H₂処理により安定化させた合金粉末に特定の潤滑剤を添加配合後、微粉砕した場合は、微粉砕能は従来の約2倍に向上するため、製造効率が大幅に向上するとともに、前記微粉末を型内に充填後、瞬間的に反転繰返しパルス磁界を付加して、粉末の結晶粒を配向した後、冷間静水圧プレス時、特に静磁場中で成形後、焼結することにより、耐食性にすぐれ、プレス充填性及び磁場配向性は改善され、磁石合金の磁気特性のB_r及びiH_cが向上し、特に(BH)maxが42MGOe以上の耐食性ならびに減磁曲線の角型性にすぐれたR-Fe-B-C系永久磁

石が得られる。

【0041】

【実施例】

実施例1

高周波溶解炉にて溶解して得られた第1表に示す組成の合金溶湯を直径200mmの銅製ロール2本を併設した双ロール式ストリップキャスターを用い、板厚約1mmの薄板状鋳片を得た。前記鋳片内の結晶粒径は短軸方向の寸法 $0.5\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 、長軸方向寸法は $5\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$ であり、Rリッチ相は主相を取り囲むように $3\mu\text{m}$ 程度に微細に分離して存在する。前記鋳片を50mm角以下に破断後、前記破断片1000gを吸排気可能な密閉容器内に收容し、前記容器内に N_2 ガスを30分間流入して、空気と置換した後、該容器内に $3\text{kg}/\text{cm}^2$ の H_2 ガスを2時間供給して H_2 吸蔵により鋳片を自然崩壊させて、その後真空中で 500°C に5時間保持して脱 H_2 処理した後、室温まで冷却し、さらに100メッシュまで粗粉碎した。

【0042】次いで、前記粗粉碎粉をジェットミルで粉碎して平均粒度 $3\mu\text{m}$ の微粉末を得た。得られた合金粉末を用いて、ゴム質のモールドに原料粉末を充填し、パルス磁界として強度 50kOe 、パルス磁界の反転繰り返し付加回数4回、パルス磁界の1波形の時間 8sec の条件にて付加後、プレス圧 $1.0\text{ton}/\text{cm}^2$ にて冷間静水圧プレスした。モールドから取り出した成型体を 1040°C に3時間焼結後、 900°C に1時間の時効処理を行い、永久磁石を得た。得られた永久磁石の磁気特性と耐食性試験結果を表2に示す。耐食性試験は $80^\circ\text{C}\times 90\%\text{RH}\times 500$ 時間放置後の単位面積当たりの酸化増量で示す。

【0043】実施例2

実施例1と同一組成、同一条件にて得られた粗粉碎粉に液状潤滑剤として脂肪酸エステル（有効成分50% シクロヘキサン50%）を1wt%添加配合後、 $7\text{kg}/\text{cm}^2$ の Ar ガス中にてジェットミル微粉碎して、平均粒度 $3.2\mu\text{m}$ の合金粉末を得た。得られた微粉末を実施例1と同一条件の反転繰り返しパルス磁界を付加後、冷間静水圧プレス及び焼結、時効処理を行い、得られた永久磁石の磁気特性と耐食性試験結果を表2に示す。

【0044】実施例3

実施例1と同一組成、同一条件にて得られた微粉碎粉をゴム質モールド内に充填後、実施例1と同一条件の反転繰り返しパルス磁界を瞬間的に付加後、強度 12kOe *

*の静磁場中にプレス圧 $1.0\text{kg}/\text{cm}^2$ にて、冷間静水圧プレスして成型体を得た後、実施例1と同一条件の焼結、時効処理を行い、磁気特性を測定して、その結果と耐食性試験結果を表2に示す。

【0045】実施例4

実施例2と同一組成、同一条件にて得られた反転繰り返しパルス磁界を瞬間的に付加して試験片に実施例3と同一条件の静磁場中で冷間静水圧プレス処理を行った後、実施例2と同一条件にて焼結、時効処理を行い、得られた試験片の磁気特性と耐食性試験結果を表2に示す。

【0046】比較例1

実施例1と同一組成、同一条件にて得られた微粉末を金型内に充填後、 10kOe の磁界中で配向し、磁界に直角方向に $1.0\text{T}/\text{cm}^2$ の圧力で成型後、実施例1と同一条件の焼結、時効処理を行い、試験片の磁気特性と耐食性試験結果を表2に示す。

【0047】比較例2

実施例1と同一組成、同一条件にて得られた微粉末を型内に充填後、パルス磁界の強度 50kOe にて等方向にパルス磁界を瞬間的に付加後、実施例1と同一条件の冷間静水圧プレス、焼結、時効処理を行い、試験片の磁気特性と耐食性を測定して、その結果を表2に示す。

【0048】比較例3

実施例2と同一組成、同一条件にて得られた微粉末を型内に充填して、強度 50kOe のパルス磁界を等方向に瞬間的に付加後、実施例1と同一条件の冷間静水圧プレス、焼結、時効処理を行い、試験片の磁気特性を測定して、その結果と耐食性試験結果を表2に示す。

【0049】比較例4

組成が $12.8\text{Nd}-1.5\text{Dy}-10\text{Co}-1.0\text{B}-6.4\text{C}-68.3\text{Fe}$ である以外は実施例1と同一条件、方法にて磁石を作製し、得られた磁石の磁気特性と耐食性試験結果を表2に示す。

【0050】比較例5

実施例1と同一組成の合金溶湯を鋳型に注入して得られた鋳塊を実施例1と同一条件にて H_2 粉碎法にて粗粉碎後、ジェットミルにて微粉碎後、前記微粉碎粉に反転繰り返しのパルス磁界を付加した後、冷間静水圧プレスした後、焼結、時効処理を施して磁石を作製し、得られた磁石の磁気特性と耐食性試験結果を表1に示す。

【0051】

【表1】

(at%)						
No.	Nd	Dy	Co	B	C	Fe
組成1	13.3	1.0	10.0	2.4	5.0	68.7
組成2	12.8	1.5	8	3.2	4.4	68.2

【0052】

50 【表2】

	No.	充填密度 (g/cm ³)	磁気特性				Hk/iHc (角型比)	耐食性 試験結果 (g/cm ²)
			Br (kG)	(BH)max (MGOe)	iHc (kOe)	Hk (Oe)		
実施例 1	1	3.3	13.6	44.7	18.3	12.8	0.96	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.2	13.4	43.4	15.3	14.7	0.96	0.7×10 ⁻⁴
実施例 2	1	3.2	13.8	46.0	18.2	12.7	0.96	0.6×10 ⁻⁴
	2	3.2	13.6	44.9	16.2	14.6	0.96	0.7×10 ⁻⁴
実施例 3	1	3.3	13.7	45.5	18.3	12.7	0.95	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.3	13.5	44.2	15.2	14.5	0.95	0.7×10 ⁻⁴
実施例 4	1	3.2	14.0	47.5	13.0	12.6	0.97	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.3	13.8	46.2	15.1	14.6	0.97	0.6×10 ⁻⁴
比較例 1	1	2.0	12.9	40.4	13.5	12.8	0.95	0.8×10 ⁻⁴
	2	1.9	12.6	38.6	15.7	14.9	0.95	0.7×10 ⁻⁴
比較例 2	1	3.3	13.1	41.2	13.4	12.7	0.95	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.2	12.8	39.3	15.5	14.8	0.95	0.8×10 ⁻⁴
比較例 3	1	3.2	13.5	44.2	13.4	12.7	0.95	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.2	13.3	43.1	15.2	14.4	0.95	0.7×10 ⁻⁴
比較例 4	1	3.3	13.2	41.0	14.0	11.0	0.79	0.7×10 ⁻⁴
比較例 5	1	3.3	13.3	41.6	13.2	11.4	0.86	0.7×10 ⁻⁴
	2	3.2	13.1	40.3	11.8	9.9	0.84	0.7×10 ⁻⁴

【0053】

【発明の効果】この発明は、ストリップキャスト法で得られた特定組成のR-F e-B-C系合金鑄片を機械粉碎法あるいはH₂吸蔵崩壊法により粗粉碎後、機械粉碎あるいはジェットミル粉碎法にて微粉碎して得られるいずれ粉碎工程を経たR-F e-B-C系微粉碎粉も、平均粒度1.5μm〜5μmとなした微粉碎粉をモールド内に充填密度1.4〜3.5g/cm³に充填後、磁界強度10kOe以上のパルス磁界を瞬間的に磁界方向を反転させて繰り返し付加後、冷間静水圧プレスで静磁場で行うことにより、配向性にすぐれ、極めて

高性能な耐食性のすぐれた磁石材料が得られる。

【0054】特に、ストリップキャスト法にて製造し、H₂吸蔵崩壊、脱H₂処理後、特定の潤滑剤を添加配合してジェットミル微粉碎にて特定組成の合金塊を構成している主相の結晶粒を細分化することが可能となり、粒度分布が均一な粉末を、従来の約2倍程度の効率で作製することができ、プレス充填性にすぐれ、さらに各結晶粒の磁化容易方向の配向度を高めて、耐食性ならびに減磁曲線の角型性にすぐれ、極めて高性能なR-F e-B-C系磁石材料を製造性よく得られる。